

DE 19706515

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

**Low hydroxy group content, low water absorption organic/inorganic composites, and oxidic nano-particles - by non-hydrolytic condensation of polymerisable silanes and optionally fluoro compounds to give the composites and of metal halides to give the nano-particles**

**Patent Assignee:** INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE (NEUE-N); INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMB (NEUE-N)

**Inventor:** FRIES K; MENNIG M; SCHMIDT H; SOHLING U; XING Q; ZAHNHAUSEN M

**Abstract (Basic):** DE 19706515 A

Production of a low OH group content organic/inorganic composite comprises (1) non-hydrolytic condensation of one or more silanes having at least in part a polymerisable double- or triple-bond-containing group bonded via an Si-C link to an Si atom, with the remainder of the non-condensable Si-bonded groups being optionally substituted saturated aliphatic or aromatic hydrocarbon groups; followed by (2) thermally and/or photochemically polymerising the condensation product. Also claimed are (A) production of low OH group content oxidic nano-particles by reacting a chloride, bromide or iodide of Ge, Sn, Si, Ti, Zr, Hf, Al, Zn, Nb or Ca in an inert solvent with an agent capable of non-hydrolytic condensation of these halides and optionally reacting the nano-particles with a surface modifier (eg a silane) which can replace residues of the condensation agent by groups with polymerisable bonds and/or alkyl groups; and (B) production of F-containing, low OH group content organic/inorganic composites by thermal and/or photochemical polymerisation of an F compound containing a C-C double or triple bond in presence of the oxidic nano-particles. The two above types of composites and the oxidic nano-particles are also claimed per se, as are also fluorinated condensation products obtained as in step (1) above.

(2)

USE - Claimed uses of the two types of composites are as moulded articles, sheets, monoliths, adhesives or sealants.

ADVANTAGE - Use of the "water-free" reaction route, together with the increase of the hydrophobic nature of the network, allows production of materials with very low water absorption.

Dwg.0/0



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 06 515 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 06 515.5  
㉑ Anmeldetag: 19. 2. 97  
㉒ Offenlegungstag: 20. 8. 98

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 299/02**  
C 08 G 77/442  
C 08 G 77/20  
C 08 G 77/24  
C 08 G 79/00  
C 09 K 3/10  
C 08 J 5/00  
C 08 L 83/07  
C 09 J 183/07

**DE 197 06 515 A 1**

⑦① **Anmelder:**

Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,  
66123 Saarbrücken, DE

⑦④ **Vertreter:**

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803  
München

⑦② **Erfinder:**

Fries, Kira, 66583 Spiesen-Elversberg, DE; Mennig,  
Martin, 66287 Quierschied, DE; Schmidt, Helmut,  
66130 Saarbrücken, DE; Sohling, Ulrich, 66111  
Saarbrücken, DE; Xing, Qiwu, 66125 Saarbrücken,  
DE; Zahnhausen, Michael, 66113 Saarbrücken, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Hydroxylgruppen-arme organisch/anorganische Komposite, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung
- ⑤⑦ Beschrieben werden transparente, Hydroxylgruppen-arme organisch/anorganische Komposite auf der Basis von Kieselsäure-Heteropolykondensaten, die extrem niedrige Wasseraufnahmen zeigen. Diese Komposite werden z. B. erhalten durch nicht-hydrolytische Kondensation von Chlorsilanen mit polymerisierbaren Gruppen und gegebenenfalls fluorierten Gruppen mit Hilfe eines zur nicht-hydrolytischen Kondensation dieser Chlorsilane befähigten Kondensationsmittels (z. B. t-Butanol) und thermische und/oder photochemische Polymerisation des erhaltenen Kondensationsproduktes, vorzugsweise in Anwesenheit von vorzugsweise fluorierten organischen Monomeren.

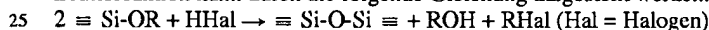
**DE 197 06 515 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft vorzugsweise transparente, Hydroxylgruppen-arme organisch/anorganische Komposite, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

- 5 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, vorzugsweise transparente Kompositmaterialien auf der Basis von Kieselsäure-Heteropolykondensaten zu entwickeln, die eine möglichst niedrige Wasseraufnahme zeigen.

Es ist bekannt, daß derartige Kieselsäure-Heteropolykondensate, wenn sie über den herkömmlicherweise eingesetzten Sol-Gel-Prozeß hergestellt werden, über einen nicht zu vernachlässigenden Gehalt an OH-Gruppen verfügen, der von der Hydrolyse und Kondensation der eingesetzten Ausgangsmaterialien (Silane usw.) herrührt. In der Literatur sind verschiedene Wege zur Verminderung des Hydroxylgruppen-Gehalts in derartigen Polykondensaten vorgeschlagen worden, z. B. durch Umsetzung dieser Polykondensate mit Verbindungen, die mit Wasser bzw. OH-Gruppen reagieren. Typische Beispiele hierfür sind die Umsetzung mit Halogeniden der vierten Haupt- und Nebengruppe ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  usw.) oder Chlor (z. B. bei Versuchen, Lichtleitfasern auf der Basis von  $\text{SiO}_2$  mit niedrigem OH-Gruppengehalt herzustellen). In den beschriebenen Fällen gelingt es jedoch in der Regel nicht, den OH-Gruppengehalt bis in den ppb-Bereich herunter zu reduzieren.

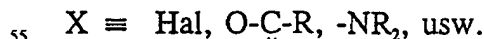
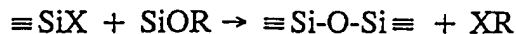
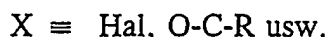
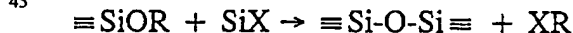
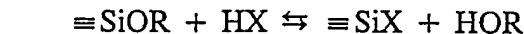
Ein anderer vorgeschlagener Weg besteht darin, von vornherein zu verhindern, daß die hergestellten Kieselsäure-Heteropolykondensate größere Mengen an Wasser bzw. SiOH-Gruppen aufweisen. Dies trifft z. B. auf die Umsetzung von Alkoxysilanen mit Säuren im Überschuß zu (siehe z. B. Noll, W.: Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße, 1960, und Voronkov, M.G., Mileshekevich, V.P., Yuzhelevski, Yu.A., The Siloxane Bond, Plenum, New York, London, 1978, S. 236). Bei diesen Reaktionen können zum Teil reaktive Zwischenverbindungen im Sinne von Alkylsilanen entstehen, die dann wiederum durch Esterabspaltung (Carbonsäureester oder Ester von Mineralsäuren) während eines Kondensationsprozesses Wasser freisetzen, das jedoch molekular-dispers verteilt ist. Dieses molekular-dispers verteilte Wasser wird dann wieder zur Hydrolyse und Weiterkondensation eingesetzt und dadurch verbraucht. Die Bruttoreaktion kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Diese Reaktionen wurden jedoch in der Regel nicht zur Herstellung extrem wasserfreier Kondensate, sondern meistens zur homogenen Erzeugung des für den Hydrolyse- und Kondensationsprozeß benötigten Wassers verwendet (siehe z. B. Schmidt, H.-K., Chemistry and Applications of Inorganic-Organic Polymers, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 73, 1986, S. 741). Dabei wird der "wasserfreie" Reaktionsweg benutzt, um die Ausfällung von Oxiden oder Hydroxiden reaktiver Alkoxide (z. B. Titanalkoxid, Aluminiumalkoxid) in Gegenwart von langsam reagierenden Kieselsäureestern durch direkte Wasserzugabe zu vermeiden. OH-Gruppengehalte bis in den ppm-Bereich sind auf diesem Weg jedoch nicht erzielbar.

Möglichst geringe OH-Gruppengehalte von Kieselsäure-Heteropolykondensaten sind insbesondere deshalb wünschenswert, da derartige OH-Gruppen in Verbindung mit anorganischen Gruppierungen wie -Si-O-Si oder -Si-O-Metall, wie sie in derartigen Polykondensaten vorliegen, eine von der Luftfeuchtigkeit abhängige Wasseraufnahme bewirken, so daß damit das gewünschte Ziel, eine extrem niedrige Wasseraufnahme zu gewährleisten, nicht erreicht werden kann.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch die Kombination von u. a. der oben genannten "wasserfreien" Reaktionswege und der Erhöhung der Hydrophobie des Netzwerkes durch die Synthese von anorganisch/organischen Kompositmaterialien mit einem Kieselsäure-Heteropolykondensat als Netzwerk die obige Aufgabe gelöst werden kann. Dabei wird zunächst ein Kieselsäure-Netzwerk über das oben beschriebene Reaktionsprinzip aufgebaut. Dies läßt sich z. B. durch die folgenden allgemeinen Gleichungen darstellen:



Zumindest ein Teil der für die obigen Netzwerk-Aufbau eingesetzten Silane weist Gruppen auf, die in der Lage sind, organische Polymerketten aufzubauen, z. B. (Meth)acryl- oder Vinylgruppen.

Um die Hydrophobie des Netzwerkes zu steigern, können zusätzlich Silane mit hydrophobisierenden Gruppen eingesetzt werden, z. B. solche mit (per)fluorierten Seitenketten (insbesondere (per)fluorierten Alkyl- und Arylgruppen).

Eine weitere fakultative Komponente sind (per)fluorierte polymerisierbare organische Monomere, die mit polymerisierbaren Seitenketten der obigen Silane eine Polymerisationsreaktion eingehen können. Dies ist insbesondere dann angezeigt, wenn keine Silane mit (per)fluorierten Seitenketten bzw. Gruppen zum Aufbau des Kieselsäure-Netzwerkes ein-

gesetzt wurden, da ein bestimmter Fluorgehalt der erfindungsgemäßen Komposite sehr wünschenswert ist.

Als weitere fakultative Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen-armen Komposite können auch Nanopartikel mit niedrigem OH-Gruppengehalt eingesetzt werden, wie sie erfindungsgemäß ebenfalls zugänglich sind.

Konkret stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung Hydroxylgruppen-armer organisch/anorganischer Komposite bereit, welches umfaßt 5

- (1) die nicht-hydrolytische Kondensation eines oder mehrerer Silane, von denen zumindest ein Teil über eine über eine Si-C-Bindung an Si gebundene Gruppe mit mindestens einer polymerisierbaren C-C-Doppel- oder Dreifachbindung verfügt, wobei der Rest der nicht zur Kondensation heranziehbaren Gruppen an den Si-Atomen der Silane vorzugsweise aus gesättigten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können (vorzugsweise mit Halogenatomen wie F und Cl), ausgewählt ist; und 10
- (2) die thermische und/oder photochemische Polymerisation des Kondensationsprodukts von Stufe (1).

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens näher erläutert. 15  
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet das obige Verfahren

- (a) die nicht-hydrolytische Kondensation mindestens eines Chlorsilans der allgemeinen Formel (1)



in welcher

$R^1$  eine über eine Si-C-Bindung an Si gebundene Gruppe mit mindestens einer polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung (vorzugsweise Doppelbindung) ist, 25

$R^2$  eine gegebenenfalls substituierte, gesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe darstellt,

$a = 1$  oder  $2$ ,

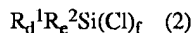
$b = 0$  oder  $1$ ,

$c = 2$  oder  $3$ ,

wobei  $(a+b+c) = 4$ ;

gegebenenfalls in Kombination mit 30

- (i) mindestens einem Chlorsilan der allgemeinen Formel (2)



in welcher 35

$R^1$  und  $R^2$  wie oben definiert sind,

$d = 0$  oder  $3$ ,

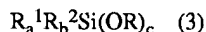
$e = 0, 1, 2$  oder  $3$ ,

$f = 1, 2$  oder  $3$ ,

wobei  $(d+e+f) = 4$  und für  $d = 3$  und  $e = 2$  oder  $3$  die Gruppen  $R^1$  bzw.  $R^2$  gleich oder verschieden sein können; 40  
und/oder

- (ii) mindestens einer aus den Tetrachloriden und Tetrabromiden von Ge, Si, Ti und Zr sowie  $AlCl_3$  und  $AlBr_3$  ausgewählten Verbindung; mit Hilfe eines zur nicht-hydrolytischen Kondensation der obigen Halogenverbindungen befähigten Kondensationsmittels; oder

- (a') die Kondensation mindestens eines Alkoxysilans der allgemeinen Formel (3) 45



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $a$ ,  $b$  und  $c$  wie oben definiert sind und  $R$  für Alkyl (vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methyl, Ethyl,  $n$ - und  $i$ -Propyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl) steht; 50

gegebenenfalls in Kombination mit

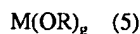
- (i') mindestens einem Alkoxysilan der allgemeinen Formel (4)



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R$ ,  $d$ ,  $e$  und  $f$  wie oben definiert sind; und/oder

- (ii') mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (5) 60



in welcher

$R$  wie oben definiert ist,

$M = Ge, Si, Ti, Zr$  oder  $Al$ , 65

$g = 3$  im Falle von  $M = Al$  und ansonsten  $g = 4$ ;

mit Hilfe einer wasserfreien Säure (z. B. einer Mineralsäure wie  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HI$  oder einer organischen Säure wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure usw.);

(b) die thermische und/oder photochemische Polymerisation des Kondensationsprodukts von Stufe (a) oder (a').

Nach diesem Verfahren erhältliche Hydroxylgruppen-arme organisch/anorganische Komposite und die Kondensationsprodukt-Vorstufen für diese Komposite sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 5 Selbstverständlich können auch Mischungen von Chlorsilanen und Alkoxysilanen im erfindungsgemäßen Verfahren ohne Verwendung von Wasserzusatz kondensiert werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt.

- Ein bevorzugtes Kondensationsmittel für die nicht-hydrolytische Kondensation gemäß der obigen Variante (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist t-Butanol (2-Methyl-2-propanol). Beispiele für andere geeignete nicht-hydrolytische  
10 Kondensationsmittel sind Benzylalkohol, Benzaldehyd, Tetrabenzoxysilan, Diisopropylether, Diethylether, Dibenzylether und Trifluoressigsäure.

Im Falle der obigen Variante (a) mit t-Butanol als Kondensationsmittel geht man z. B. wie folgt vor:

- Die entsprechenden Chlorsilane (der allgemeinen Formel (1) und gegebenenfalls der allgemeinen Formel (2)) sowie die übrigen gemäß Variante (a) fakultativ einsetzbaren Verbindungen werden mit t-Butanol in einem Mol-Verhältnis von  
15 Kondensationsmittel zur Anzahl der reaktiven Chlor- und Bromatome von etwa 0,5 : 1 umgesetzt, wobei HCl bzw. HBr freigesetzt wird. Die Reaktion wird in der Regel bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, vorzugsweise bei etwa 50 bis 80°C. Die gebildeten t-Butoxysilanfunktionen reagieren dann unter Kondensation mit einer weiteren Halogensilanfunktion unter Ausbildung einer Siloxanbindung und Freisetzung von t-Butylhalogenid. Die Umsetzung dauert normalerweise etwa 3 bis 24 Stunden. Nach Abdestillation der leicht flüchtigen Bestandteile wird erneut mit der gleichen Menge  
20 Kondensationsmittel umgesetzt. Nach erneuter Abdestillation erhält man ein OH-armes Ormocer-Sol. Alternativ zu t-Butanol können auch andere Kondensationsmittel eingesetzt werden, z. B. die bereits oben angegebenen.

- Eine weitere Verringerung des OH-Gruppengehaltes des Sols kann dadurch erzielt werden, daß man das Sol mit einem Überschuß eines Trialkylchlorsilans unter Rückfluß erhitzt. Dabei kann es sich beispielsweise um Trimethylchlorsilan, Trivinylchlorsilan oder Triethylchlorsilan handeln. Das molare Verhältnis von Monochlorsilan zu kondensierten Silan-  
25 monomeren liegt dabei vorzugsweise zwischen 1 : 10 und 1 : 5. Die Umsetzung erfolgt durch Kochen unter Rückfluß mit Reaktionszeiten im Bereich von wenigen Stunden. Anschließend werden die leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Die soeben beschriebene Nachbehandlung ist bei alleiniger Verwendung von Dichlorsilanen in der Regel nicht erforderlich, kann aber bei (Mit)verwendung von Trichlorsilanen vorteilhaft sein.

- Um eine leichte Verarbeitbarkeit der so erhältlichen Sole ohne einen Zusatz von Lösungsmitteln zu ermöglichen, z. B. für eine Strukturierung durch Prägen oder für einen Reaktivguß, ist es erforderlich, die Viskosität der Sole gezielt einzustellen. Dies kann z. B. dadurch erfolgen, daß man die relativen Verhältnisse der Verbindungen mit zwei, drei bzw. vier reaktiven Halogenatomen geeignet einstellt. Je höher der Anteil an Verbindungen mit nur zwei Halogenatomen pro Molekül, desto geringer ist die Viskosität der resultierenden Sole, während mit zunehmendem Anteil an Verbindungen mit drei oder gar vier reaktiven Halogenatomen die Viskosität der Sole zunimmt. Somit läßt sich die Viskosität der Sole  
35 durch geeignete Wahl der Ausgangs-Halogenverbindungen maßschneidern.

Das Sol kann vor der weiteren Verarbeitung gewünschtenfalls mit fluorierten organischen Monomeren und/oder OH-armen oxidischen Nanopartikeln versetzt werden, wie dies weiter unten ich beschrieben werden wird.

- Vorzugsweise beträgt der Anteil an Silanen der obigen allgemeinen Formeln (1) und/oder (3) an allen vorhandenen kondensierbaren Verbindungen bei allen obigen Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens 2 Mol-%, insbesondere mindestens 5 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Mol-%. Die entsprechende Obergrenze ist vorzugsweise 75 Mol-%, bevorzugt 50 Mol-% und besonders bevorzugt 35 Mol-%.

Die Gruppen R<sup>1</sup> in den obigen allgemeinen Formeln (1) bis (4) sind vorzugsweise solche der Formel H<sub>2</sub>C=CR<sup>3</sup>CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, wobei R<sup>3</sup> für H, CH<sub>3</sub>, F oder Cl, vorzugsweise H und CH<sub>3</sub>, steht und n = 1-5, vorzugsweise 1 oder 2 und besonders bevorzugt 2, und/oder Allyl- oder Vinylgruppen.

- Bei den Gruppen R<sup>2</sup> in den obigen allgemeinen Formeln (1) bis (4) handelt es sich vorzugsweise um (insbesondere unsubstituierte) Alkylgruppen, bevorzugt solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), und/oder um Fluoralkylgruppen, insbesondere solche mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen und mindestens 3, insbesondere mindestens 4 und besonders bevorzugt mindestens 5 Fluoratomen. Beispiele für derartige Fluoralkylgruppen sind Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl und Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl. Als andere bevorzugte fluorierte Gruppen  
50 R<sup>2</sup> können auch fluorierte aromatische Gruppen fungieren, wie beispielsweise Pentafluorphenyl. Ganz allgemein sind fluorhaltige Gruppen mit möglichst hohem Fluorgehalt für die erfindungsgemäßen Zwecke bevorzugt.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (1) oder (3) sind solche, in denen a = 1 ist, während in bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (2) oder (4) d = 0, e = 0, 1 oder 2 (insbesondere 1 oder 2) und f = 2 oder 3.

- An die Herstellung des Polykondensats gemäß den obigen Varianten (a) und (a') schließt sich eine Polymerisation der  
55 in den Polykondensaten enthaltenen, von den Gruppen R' herrührenden polymerisierbaren Doppel- (oder Dreifach-)bindungen an, um die Polykondensate (thermisch oder photochemisch) auszuhärten. Zu diesem Zweck kann dem Polykondensat ein Thermostarter und/oder ein Photostarter zugesetzt werden. Insbesondere bei der photochemischen Polymerisation ist die Zugabe eines Photostarters bevorzugt. Als Photostarter können z. B. die im Handel erhältlichen Starter verwendet werden. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) Irgacure® 369 und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1, 1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

- Im Fall der Verwendung eines Thermostarters können ebenfalls die auf diesem Gebiet herkömmlichen Starter verwendet werden. Beispiele hierfür sind u. a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden, Alkyl- und Arylperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril. Auch Persulfate können in diesem Zusammenhang genannt werden.

Bei der thermischen Polymerisation hängt die Polymerisationstemperatur in erster Linie von der Zersetzungstemperatur des Thermostarters ab, ist jedoch vorzugsweise nicht höher als 135°C und insbesondere nicht höher als 110°C.

Der Gehalt an Photo- und/oder Thermostarter beträgt in der Regel 0,05–15 Mol-%, bevorzugt 0,1–9 Mol-% und besonders bevorzugt 0,5–5 Mol-%, bezogen auf die polymerisierbaren Bindungen.

Schließlich sei auch noch bemerkt, daß thermische und photochemische Polymerisation auch kombiniert werden können, z. B. dadurch, daß sich an die photochemische Polymerisation eine thermische Nachhärtung anschließt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerisation der obigen Stufe (2) bzw. (b) in Form einer Copolymerisation des Polykondensats von Stufe (1) bzw. (a) oder (a') mit mindestens einer organischen Verbindung, die kein von C, H, D, O, N und Halogen verschiedenes Element enthält und über eine einzelne polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung (vorzugsweise Doppelbindung) verfügt, durchgeführt. Beispiele für derartige organische Verbindungen sind die herkömmlichen, radikalisch polymerisierbaren Monomere, wie sie z. B. für die Herstellung von Kunststoffen eingesetzt werden.

Insbesondere wenn das Polykondensat ohne Verwendung von Ausgangsmaterialien mit fluorhaltigen Gruppen hergestellt wurde, ist es bevorzugt, daß zumindest ein Teil der organischen polymerisierbaren Verbindung fluorhaltig ist. Besonders bevorzugte organische Verbindungen enthalten in diesem Fall mindestens 3, insbesondere mindestens 4 und besonders bevorzugt mindestens 5 Fluoratome im Molekül. Unter diesen Verbindungen sind wiederum organische Verbindungen, die eine vorzugsweise aliphatische Gruppe mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen und mindestens 4 Fluoratomen enthalten, besonders bevorzugt. (Per)fluorierte aromatische Gruppen wie z. B. Pentafluorphenyl können zu diesem Zweck ebenfalls vorteilhaft sein.

Fluorierte organische Verbindungen zur Copolymerisation mit dem Polykondensat können z. B. aus ganz oder teilweise fluoriertem Styrol (oder Derivaten desselben), ganz oder teilweise fluorierten Estern von einfach ungesättigten Mono- und Polycarbonsäuren, fluorierten Allylverbindungen und fluorierten Vinylverbindungen und Mischungen davon ausgewählt werden. Konkrete Beispiele für diese Verbindungen werden weiter unten genannt.

Selbstverständlich ist es auch möglich, bei der Polymerisation von Stufe (2) bzw. (b) Vernetzungsmittel einzusetzen, was insbesondere dann erwünscht sein kann, wenn sich unter den Silanen der obigen Formeln (1) bis (4) keines befand, in dem der Wert von a bzw. d größer als 1 war. Als Vernetzungsmittel eignen sich z. B. die herkömmlichen (gegebenenfalls fluorierten) organischen Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- und/oder Dreifachbindungen sowie entsprechende silanfunktionalisierte Vernetzungsmittel. Konkrete Beispiele für derartige Vernetzungsmittel werden weiter unten noch angegeben.

Wie bereits oben erwähnt, können die erfindungsgemäßen organisch/anorganischen Composite als weitere fakultative Komponente oxidische Nanopartikel mit niedrigem OH-Gruppengehalt enthalten. Unter "Nanopartikeln" werden im vorliegenden Fall Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als 100 nm, vorzugsweise nicht mehr als 50 nm und insbesondere nicht mehr als 20 nm verstanden. Obwohl der Teilchengröße nach unten keine Grenze gesetzt ist, liegt die Untergrenze der durchschnittlichen Teilchengröße gewöhnlich bei 1 nm.

Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger oxidischer Nanopartikel mit niedrigem OH-Gruppengehalt bereit. Insbesondere umfaßt dieses Verfahren die Umsetzung mindestens eines Chlorids, Bromids oder Iodids von Ge, Sn, Si, Ti, Zr, Hf, Al, Zn, Nb oder Ta (vorzugsweise von Si) und einem zur nicht-hydrolytischen Kondensation dieser Halogenide befähigten Kondensationsmittel (wobei als derartiges Kondensationsmittel die bereits oben für Variante (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Kompositen angeführten Verbindungen geeignet sind) in einem gegenüber den Reaktanten und Produkten inerten (aprotischen) Lösungsmittel und gegebenenfalls die anschließende Umsetzung der gebildeten Nanopartikel mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel, das die an den Oberflächen der Nanopartikel vorhandenen Reste, die vom Kondensationsmittel abgeleitet sind, durch Reste mit Gruppen mit polymerisierbaren Bindungen und/oder Alkylgruppen ersetzen kann.

Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Halogenatomen in der zu kondensierenden Verbindung zum Kondensationsmittel 1 : 1 bis 1 : 50, insbesondere 1 : 2 bis 1 : 30.

Als inertes Lösungsmittel eignen sich z. B. Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls Halogen- (insbesondere Chlor-) Substituenten aufweisen. Besonders bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wobei konkrete Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel Methylenchlorid und Chloroform sind.

Vorzugsweise wird die Kondensation bei erhöhter Temperatur durchgeführt, wobei die Temperaturobergrenze üblicherweise der Siedepunkt des Lösungsmittels oder des Kondensationsmittels (je nachdem, welches der beiden den niedrigeren Siedepunkt aufweist) ist. Übliche Temperaturen liegen zwischen etwa 40 und 70°C. Die Reaktion wird in diesem Fall vorzugsweise durch Abkühlen des Reaktionsgemisches (z. B. auf 0°C) abgebrochen. Darauf können die flüchtigen Bestandteile (z. B. im Vakuum) entfernt werden. Die Kondensationsreaktion wird zweckmäßigerweise auch in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt, z. B. einer Lewis-Säure wie beispielsweise Eisenchlorid.

In einer bevorzugten Ausführungsform des obigen Verfahrens werden die so hergestellten oxidischen Nanopartikel einer Oberflächenmodifikation unterzogen, um die vom Kondensationsmittel abgeleiteten Reste auf den Teilchenoberflächen (z. B. t-Butylgruppen im Fall der Verwendung von t-Butanol) in chemisch stabilere Gruppen zu überführen, die die Teilchen stabilisieren. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Teilchen zur Oberflächenmodifizierung mit einem Überschuß an Oberflächenmodifizierungsmittel behandelt, bei dem es sich vorzugsweise um mindestens ein Chlorsilan der obigen allgemeinen Formel (1) oder (2) handelt. Die so hergestellten Partikel weisen eine sehr geringen Hydroxylgruppen-Gehalt (z. B. Silanolgehalt) auf und lassen sich durch Abziehen des Lösungsmittels isolieren und in halogenierten Lösungsmitteln und fluorierten Monomeren redispersieren. Zur Oberflächenmodifizierung der Teilchen setzt man zweckmäßigerweise Alkylchlorsilane ein, die polymerisierbare Gruppen wie Acrylat- oder Methacrylatgruppen tragen. Dies ermöglicht eine kovalente Anbindung der Partikel an das polymere Netzwerk der Matrix, die sowohl aus den oben beschriebenen Polykondensaten als auch aus den oben beschriebenen fluorierten organischen Verbindungen oder einer Mischung der beiden gebildet sein kann. (Weitere bevorzugte Silan-Oberflächenmodifizierungsmittel sind Trialkylchlorsilane und Trialkenylchlorsilane.)

Konkrete Beispiele für die obigen Oberflächenmodifizierungsmittel sind die folgenden Chlorsilane:

silanfunktionalisierte (Meth)acrylate (der letztgenannte Ausdruck soll, wo immer er hierin verwendet wird, sowohl Acrylate als auch Methacrylate einschließen) wie z. B. (Meth)acryloxypropyltrichlorsilan, (Meth)acryloxypropylmethyldichlorsilan, (Meth)acryloxyethyltrichlorsilan und (Meth)acryloxyethylmethyldichlorsilan sowie entsprechende von  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Fluoracrylsäure abgeleitete Verbindungen;

- 5 silanfunktionalisierte Allylverbindungen wie z. B. Allyltrichlorsilan und Allyldichlormethylsilan;  
 silanfunktionalisierte Vinylverbindungen wie z. B. Vinyltrichlorsilan, Divinyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan und Trivinylchlorsilan; und  
 einfache Alkylchlorsilane wie z. B. Trimethylchlorsilan, Triethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan.  
 10 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Hydroxylgruppen-arme, organisch/anorganische Composite mit geringer Wasseraufnahme werden aus den folgenden Ausgangsmaterialien (ohne Kondensationsmittel und Starter) hergestellt:

(A) 4 bis 75, bevorzugt 5 bis 50, besonders bevorzugt 5 bis 35 Mol-% Silane mit polymerisierbarer Mehrfachbindung; bevorzugte Beispiele für derartige Silane sind von Methacrylsäure, Acrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure und  $\alpha$ -Fluoracrylsäure abgeleitete Silane sowie Allyl- und Vinylsilane. Konkrete silanfunktionalisierte (Meth)acrylate sind beispielsweise (Meth)acryloxypropyltrichlorsilan, (Meth)acryloxypropylmethyldichlorsilan, (Meth)acryloxyethyltrichlorsilan, (Meth)acryloxyethylmethyldichlorsilan sowie die entsprechenden von  $\alpha$ -Chloracrylsäure und  $\alpha$ -Fluoracrylsäure abgeleiteten Verbindungen. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß – wie auch im folgenden – statt der Chlorsilane auch die entsprechenden Alkoxysilane verwendet werden können, insbesondere die Methoxy- und Ethoxy-Verbindungen.

Konkrete silanfunktionalisierte Allylverbindungen sind z. B. Allyltrichlorsilan und Allyldichlormethylsilan, während als konkrete Beispiele für silanfunktionalisierte Vinylverbindungen Vinyltrichlorsilan, Divinyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan und Trivinylchlorsilan genannt werden können.

Schließlich sei noch angemerkt, daß auch Silane mit mehreren polymerisierbaren Mehrfachbindungen als Vernetzer eingesetzt werden können. Konkrete Beispiele hierfür sind 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan und 3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan.

(B) 0 bis 85 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 70 und besonders bevorzugt 15 bis 65 Mol-%, Silane mit fluorierten Gruppen; konkrete Beispiele für derartige Silane sind (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methyldichlorsilan, (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trichlorsilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)methyldichlorsilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorsilan, Pentafluorphenyltrichlorsilan, Pentafluorphenylmethyldichlorsilan und Pentafluorphenylethyldichlorsilan.

(C) 0 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90 und besonders bevorzugt 40 bis 80 Mol-%, fluorierte organische polymerisierbare Verbindungen wie oben definiert. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind fluorierte Styrole wie beispielsweise Pentafluorstyrol; fluorierte aromatische, cycloaliphatische oder aliphatische (Meth)acrylate wie Pentafluorphenyl(meth)acrylat, Pentafluorbenzyl(meth)acrylat, Perfluorcyclohexyl(meth)acrylat, Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, Hexafluorbutyl(meth)acrylat, Octafluorpentyl(meth)acrylat, Dodecafluorheptyl(meth)acrylat, Perfluorooctyl(meth)acrylat, Heptadecafluordecyl(meth)acrylat, Trihydroperfluorundecyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden von  $\alpha$ -Fluoracrylsäure und  $\alpha$ -Chloracrylsäure abgeleiteten Verbindungen;

polymerisierbare fluorierte Maleinsäure- und Itaconsäure-Derivate wie Bishexafluorisopropyl-itaconat, Bis-hexafluorisopropyl-maleat, Bis-perfluorooctylitaconat, Bis-perfluorooctyl-maleat, Bis-trifluorethyl-itaconat und Bis-trifluorethylmaleat;

fluorierte Allylverbindungen wie Allylheptafluorbutyrat, Allylheptafluorisopropylether, Allyl-1H,1H-pentadecafluorooctylether, Allylpentafluorbenzol, Allylperfluorheptanoat, Allylperfluorooctanoat, Allylperfluornonanoat und Allyltetrafluorethylether;

fluorierte Vinylverbindungen wie Vinylheptafluorbutyrat, Vinylperfluorheptanoat, Vinylperfluornonanoat und Vinylperfluorooctanoat.

Als fluorierte Vernetzer können folgende konkrete Beispiele angeführt werden:

2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butandioldi(meth)acrylat,

1,1,5,5-Tetrahydroperfluorpentyl-1,5-di(meth)acrylat,

Hexafluorbisphenol-A-di(meth)acrylat und

Octafluorhexandiol-1,6-di(meth)acrylat.

Die Ausgangsmaterialien (B) und (C) machen zusammen vorzugsweise 25 bis 96, bevorzugter 50 bis 95 und besonders bevorzugt 65 bis 95 Mol-% aus.

(D) 0 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und besonders bevorzugt 3 bis 10 Mol-% fluorfreie organische Vernetzungsmittel. Beispiele für fluorfreie Vernetzungsmittel sind Bisphenol-A-bis(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Neopentylglycoldi(meth)acrylat.

(E) 0 bis 14, vorzugsweise 1 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 4 Mol-% polymerisierbare Monomere, die gegebenenfalls mit Deuterium und/oder Halogen substituierte aromatische Gruppen enthalten, wie z. B. Styrol, Styrol-d<sub>8</sub>, Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Bromstyrol und Dibromstyrol.

(F) 0 bis 40 Vol-%, vorzugsweise 5 bis 30 Vol-%, Hydroxylgruppen-arme oxidische Nanopartikel wie oben beschrieben.

(G) Bis zu 30, bevorzugt bis zu 20 und besonders bevorzugt 1 bis 5 Mol-% einfache halogenierte Silane wie Trimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Tetrachlorsilan, Tetrabromsilan und/oder Halogenide oder wahlweise Alkoxide der Elemente Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Al, Nb, Ta, Zn oder Mischungen der vorher genannten Verbindungen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Composite geht man z. B. so vor, daß man die Komponenten (A) und (B) in Form der Alkoxide in einem Alkohol, wobei es sich vorzugsweise um Ethanol handelt, unter Zusatz einer wasserfreien

Säure umgesetzt oder die Komponenten (A) und (B) in Form der Chlorsilane mit einem geeigneten Kondensationsmittel umgesetzt. Bei der Umsetzung der Alkoxide mit Säure können beispielsweise wasserfreie HCl, HBr, HI, Essigsäure, Ameisensäure oder Trifluoressigsäure zum Einsatz kommen. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels und von leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum kann das erhaltene Sol weiterverarbeitet werden. Besonders bevorzugt ist die Kondensation ausgehend von den Komponenten (A) und (B) in Form der Trichlorsilane und der entsprechenden Dichlormethylsilane, wobei es sich bei den Silanen mit polymerisierbaren Gruppen um Methacryl-, Acryl-,  $\alpha$ -Chloracryl-,  $\alpha$ -Fluoracryl-, Allyl- oder Vinylverbindungen handeln kann. Besonders bevorzugt sind dabei die Verbindungen, die eine (Meth)acrylfunktion aufweisen, insbesondere die Methacrylate. Von den optional zugesetzten Silanen mit (per)fluorierten Seitenketten werden solche besonders bevorzugt eingesetzt, die einen hohen Fluorgehalt aufweisen, insbesondere (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)methyldichlorsilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorsilan, Pentafluorphenyltrichlorsilan, Pentafluorphenylmethyldichlorsilan und Pentafluorphenylethyldichlorsilan.

Die obigen Komponenten (D), (E) und (F) werden vorzugsweise nach der oben beschriebenen Herstellung des Sols diesem zugesetzt, während die obigen Komponenten (G) üblicherweise bereits bei der Herstellung des Sols mitverwendet werden.

Die Starter werden vorzugsweise erst kurz vor der Polymerisation zugegeben. Sind (Meth)acrylatgruppen vorhanden, wird als Photostarter vorzugsweise Irgacure® 184 eingesetzt, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Mol-%, bezogen auf die polymerisierbaren Doppelbindungen.

Zur Herstellung von Formkörpern aus den oben beschriebenen Kompositen werden beispielsweise die mit Photostarter versetzten Sole in einer UV-durchlässigen Form unter einer UV-Förderbandanlage oder unter einer UV-Lampe ausgehärtet. Gegebenenfalls wird vor der Polymerisation ein Thermostarter zugesetzt und thermisch nachgehärtet.

Zur Herstellung von Schichten aus den obigen Kompositen lassen sich die Sole, die z. B. mit Photostarter versetzt sind, durch Tauchbeschichtung, Spin Coating oder Roller Coating auf Substrate aufbringen. Die Sole können zu diesem Zweck auch zwischen zwei ebenen Substraten verpreßt werden. Bei geeigneten Substraten kann es sich beispielsweise um solche aus Glas, Silicium, Keramik und Polymeren handeln. Die Härtung erfolgt z. B. wie im Falle der Herstellung von Formkörpern beschrieben. Erfolgt die Härtung photochemisch kann vor der Polymerisation zusätzlich Thermostarter zugegeben und thermisch nachgehärtet werden.

Die erfindungsgemäßen Komposite können vorzugsweise bei der Herstellung von Schichten, Monolithen, Klebstoffen oder Dichtmassen eingesetzt werden. Die Schichten und Monolithe sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß sie eine niedrige Dämpfung im nahen Infrarot (NIR) bei 1,3  $\mu\text{m}$  und 1,55  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung.

#### BEISPIEL 1

##### Synthese eines Ormocer-Systems aus einem organofunktionalisierten Trichlorsilan

39,24 g (0,15 mol) Methacryloxypropyltrichlorsilan werden unter Rühren unter Schutzgas auf 65°C erwärmt. Man tropft über 30 Minuten 16,68 g (0,225 mol) 2-Methyl-2-propanol dazu; das entstehende Chlorwasserstoffgas läßt man über einen mit Silikonöl gefüllten Blasenähler aus dem Reaktionskolben entweichen. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei gleicher Temperatur weitergerührt. Anschließend gibt man weitere 16,68 g (0,225 mol) 2-Methyl-2-propanol hinzu und läßt eine weitere Stunde bei 65°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden das überschüssige 2-Methyl-2-propanol sowie entstandenes 2-Methyl-2-chlor-propanol 3 Stunden bei 0,5 mbar abdestilliert. Im IR-Spektrum (FT-IR-Spektrometer IFS 66v, Bruker, mit evakuierbarer Meßkammer, gemessen zwischen zwei KBr-Fenstern) ist nur noch eine sehr schwache Bande im Wellenzahlbereich von 3600 bis 3300  $\text{cm}^{-1}$  nachzuweisen, die auf restliche OH-Gruppen zurückzuführen ist.

Anschließend werden ca. 8 ml Trimethylchlorsilan zugegeben und das Reaktionsgemisch wird unter Schutzgas bei leichtem Rückfluß 1 h gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden erneut die leichtflüchtigen Bestandteile bei 0,5 mbar abdestilliert. Weitere Kondensationsreaktionen während der Behandlung mit Trimethylchlorsilan können mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie durch eine Erhöhung der Signale der  $\text{T}^2$ - (-53 bis -62 ppm) und  $\text{T}^3$ -Gruppen (-64 bis -72 ppm) und das Verschwinden der  $\text{T}^1$ -Signale (-47 bis -51 ppm) nachgewiesen werden. Eine Verringerung der IR-Bande von 3600 bis 3300  $\text{cm}^{-1}$  zeigt zusätzlich eine weitere Reduzierung des OH-Gehaltes an. Der fertige Sol kann sofort verarbeitet werden.

#### BEISPIEL 2

##### Synthese eines wasserfreien Ormocer-Systems aus einem organofunktionalisierten Dichlorsilan

36,18 g (0,15 mol) Methacryloxypropyl-methyl-dichlorsilan werden unter Rühren unter Schutzgas auf 65°C erwärmt. Man tropft über 30 Minuten 11,12 g (0,15 mol) 2-Methyl-2-propanol dazu; das entstehende Chlorwasserstoffgas läßt man über einen mit Silikonöl gefüllten Blasenähler aus dem Reaktionskolben entweichen. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei gleicher Temperatur weitergerührt. Anschließend gibt man weitere 11,12 g (0,15 mol) 2-Methyl-2-propanol hinzu und läßt weitere zwei Stunden bei 65°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden das überschüssige 2-Methyl-2-propanol sowie entstandenes 2-Methyl-2-chlor-propanol bei 0,5 mbar abdestilliert. Eine Nachsilanisierung mit Trimethylchlorsilan ist nicht erforderlich, da sich mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie nur zweifach verknüpfte Siloxane nachweisen lassen.



## BEISPIEL 3

Synthese eines fluorfunktionalisierten Ormocer-Sols durch Cokondensation von organofunktionalisierten und fluoralkylfunktionalisierten Dichlorsilanen

- 5 12,06 g (0,05 mol) Methacryloxypropyl-methyl-dichlorsilan und 46,11 g (0,1 mol) 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyl-methyl-dichlorsilan werden unter Rühren unter Schutzgas auf 65°C erwärmt. Man tropft über 30 Minuten 11,12 g (0,15 mol) 2-Methyl-2-propanol dazu; das entstehende Chlorwasserstoffgas läßt man über einen mit Silikonöl gefüllten Blasen-  
 10 zähler aus dem Reaktionskolben entweichen. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei gleicher Temperatur weitergerührt. Anschließend gibt man weitere 14,82 g (0,2 mol) 2-Methyl-2-propanol hinzu und läßt zwei weitere Stunden bei 65°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden das überschüssige 2-Methyl-2-propanol sowie entstandenes 2-Methyl-2-chlor-propanol 3 Stunden bei 0,5 mbar abdestilliert. Das Vorliegen von Cokondensaten läßt sich <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch anhand der stark verbreiterten D<sup>2</sup>-Bande bei -16 bis -24 ppm im Vergleich zu den Spektren aus  
 15 Beispiel 1 nachweisen. Eine Nachsilanisierung mit Trimethylchlorsilan ist nicht erforderlich, da der mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie ermittelte Gehalt an einfach verknüpften Siloxangruppen unter 3% liegt.

## BEISPIEL 4

Synthese eines fluorfunktionalisierten Ormocer-Sols durch Cokondensation von organofunktionalisierten Dichlorsilanen und fluoralkylfunktionalisierten Trichlorsilanen

- 20 12,06 g (0,05 mol) Methacryloxypropyl-methyl-dichlorsilan und 24,08 g (0,05 mol) 1H,1H,2H-2H-Tridecafluorooctyl-trichlorsilan werden unter Rühren unter Schutzgas auf 65°C erwärmt. Man tropft über 30 Minuten 9,27 g (0,125 mol) 2-Methyl-2-propanol dazu; das entstehende Chlorwasserstoffgas läßt man über einen mit Silikonöl gefüllten Blasen-  
 25 zähler aus dem Reaktionskolben entweichen. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei gleicher Temperatur weitergerührt. Anschließend gibt man weitere 9,27 g (0,125 mol) 2-Methyl-2-propanol hinzu und läßt zwei weitere Stunden bei 65°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden das überschüssige 2-Methyl-2-propanol sowie entstandenes 2-Methyl-2-chlor-propanol bei 0,5 mbar abdestilliert. Das Vorliegen von Cokondensaten läßt sich <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch anhand der stark verbreiterten D<sup>2</sup>-Bande bei -16 bis -24 ppm im Vergleich zu den Spektren aus Beispiel 1 nachweisen.

## BEISPIEL 5

Photopolymerisation eines OH-armen, nicht fluorhaltigen Ormocer-Systems

- 35 Zu 5 g des in Beispiel 1 aus Methacryloxypropyltrichlorsilan hergestellten Sols werden in einem lichtgeschützten Kolben 50 mg Irgacure® 184 gegeben und unter Rühren gelöst. Das Gemisch wird dann in eine UV-transparente zylindrische Form gegeben und in einer UV-Förderbandanlage (Beltron®) innerhalb von 10 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/min über eine Länge von 0,6 m bei einer Gesamtenergiedichte von 2,5 J/cm<sup>2</sup> pro Zyklus (gemessen im Wellenlängenbereich von 280 bis 320 nm) ausgehärtet, wobei eine starke Erwärmung der Probe die Photopolymerisation anzeigt.  
 40 Der so erhaltene Formkörper wird dann mittels permanenter ölbasierter Diamant-Suspensionen (Metadi®, Wirtz Buehler) mit fallenden Partikeldurchmessern (9, 3 und 1 µm) planparallel poliert. Mittels NIR-Spektroskopie (NIR-UV/VIS-Spektrometer Omega 20, Bruins Instruments) werden optische Dämpfungswerte von 1,0 bis 1,2 dB/cm bei 1550 nm und ≤ 0,2 dB/cm bei 1300 nm gemessen. Die Verwendung wäßriger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen mit entsprechenden Partikelgrößen beim Polieren führt zu keiner Verschlechterung der Dämpfungswerte.

## BEISPIEL 6

Photopolymerisation eines OH-armen fluorhaltigen Ormocer-Systems

- 50 Zu 5 g des in Beispiel 3 durch Cokondensation von Methacryloxypropyl-methyldichlorsilan mit 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyl-methyl-dichlorsilan hergestellten Sols werden in einem lichtgeschützten Kolben 50 mg Irgacure® 184 gegeben und unter Rühren gelöst. Das Gemisch wird dann in eine UV-transparente zylindrische Form gegeben und in einer UV-Förderbandanlage (Beltron®) innerhalb von 10 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/min über eine Länge von 0,6 m bei einer Gesamtenergiedichte von 2,5 J/cm<sup>2</sup> pro Zyklus (gemessen im Wellenlängenbereich von 280 bis  
 55 320 nm) ausgehärtet, wobei eine starke Erwärmung der Probe die Photopolymerisation anzeigt.  
 Der so erhaltene Formkörper wird dann mittels permanenter ölbasierter Diamant-Suspensionen (Metadi®, Wirtz Buehler) mit fallenden Partikeldurchmessern (9, 3 und 1 µm) pinnparallel poliert. Mittels NIR-Spektroskopie werden optische Dämpfungswerte von 0,7 bis 0,8 dB/cm bei 1550 nm und ≤ 0,2 dB/cm bei 1300 nm gemessen. Die Verwendung wäßriger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen mit entsprechenden Partikelgrößen beim Polieren führt zu keiner Verschlechterung der  
 60 Dämpfungswerte.

## BEISPIEL 7

Copolymerisation eines OH-armen, nicht fluorhaltigen Ormocer-Systems mit Fluoralkylmethacrylaten

- 65 Zu einer Mischung aus 1,2 g des in Beispiel 2 aus Methacryloxypropyl-methyl-dichlorsilan hergestellten Sols mit 2,4 g 1H,1H,5H,-Octafluoropentyl-methacrylat werden in einem lichtgeschützten Kolben 120 mg Irgacure® 184 gegeben und unter Rühren gelöst. Das Gemisch wird dann in eine UV-transparente zylindrische Form gegeben und in einer UV-

Förderbandanlage (Beltron®) innerhalb von 10 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/min über eine Länge von 0,6 m bei einer Gesamtenergiedichte von 2,5 J/cm<sup>2</sup> pro Zyklus (gemessen im Wellenlängenbereich von 280 bis 320 nm) ausgehärtet, wobei eine starke Erwärmung der Probe die Photopolymerisation anzeigt.

Der so erhaltene Formkörper wird dann mittels permanenter ölbasierter Diamant-Suspensionen (Metadi®, Wirtz Buchler) mit fallenden Partikeldurchmessern (9, 3 und 1 µm) planparallel poliert. Mittels NIR-Spektroskopie werden optische Dämpfungswerte von 0,6 bis 0,7 dB/cm bei 1550 nm und ≤ 0,1 dB/cm bei 1300 nm gemessen. Die Verwendung wässriger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen mit entsprechenden Partikelgrößen beim Polieren führt zu keiner Verschlechterung der Dämpfungswerte.

#### BEISPIEL 8:

##### Copolymerisation eines OH-armen, fluorhaltigen Ormocer-Systems mit Fluoralkylmethacrylaten

Zu einer Mischung aus 1,2 g des in Beispiel 3 durch Codensation von Methacryloxypropyl-methyl-dichlorsilan und 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyl-methyldichlorsilan hergestellten Sols mit 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluordecylmethacrylat werden in einem lichtgeschützten Kolben 120 mg Irgacure® 184 gegeben und unter Rühren gelöst. Das Gemisch wird dann in eine UV-transparente zylindrische Form gegeben und in einer UV-Förderbandanlage (Beltron®) innerhalb von 10 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 2,5 m/min über eine Länge von 0,6 m bei einer Gesamtenergiedichte von 2,5 J/cm<sup>2</sup> pro Zyklus und einer Geschwindigkeit von 2,5 m/min innerhalb von 10 Zyklen ausgehärtet, wobei eine starke Erwärmung der Probe die Photopolymerisation anzeigt.

Der so erhaltene Formkörper wird dann mittels permanenter ölbasierter Diamant-Suspensionen (Metadi®, Wirtz Buchler) mit fallenden Partikeldurchmessern (9, 3 und 1 µm) planparallel poliert. Mittels NIR-Spektroskopie werden optische Dämpfungswerte von 0,3 bis 0,4 dB/cm bei 1550 nm und ≤ 0,1 dB/cm bei 1300 nm gemessen. Die Verwendung wässriger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen mit entsprechenden Partikelgrößen beim Polieren führt zu keiner Verschlechterung der Dämpfungswerte.

#### BEISPIEL 9

##### SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel aus Siliciumtetrachlorid und t-Butanol

In ein 100 ml-Schlenkrohr werden nach 10-minütigem Spülen mit Stickstoff 50 ml Chloroform und 100 mmol (9,38 ml) tert.-Butanol gegeben. Das Schlenkrohr wird unter Rückfluß auf 50°C aufgeheizt. Nach 10-minütigem Erhitzen wird der Ansatz unter starkem Rühren mit 10 mmol (1,14 ml) Siliciumtetrachlorid versetzt und weitere 5 Minuten unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird durch ein Eisbad rasch auf 0°C abgekühlt. Die flüchtigen Reste im Reaktionsgemisch werden im Vakuum (>3 mbar) entfernt. Anschließend werden 5 ml Chloroform und 6 ml Trivinylchlorsilan zugesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch wieder für 2 Stunden auf eine Temperatur von 50°C gebracht und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht stark gerührt. Der flüchtige Anteil wird nochmals im Vakuum (> 3 mbar) abgezogen. Das Produkt ist flüssig, was wahrscheinlich durch hochsiedende Nebenprodukte verursacht ist, und kann unter Luft weiterverarbeitet werden. Transmissionselektronenmikroskopisch wurden die Teilchendurchmesser zu 20 nm bestimmt. Das Sol weist bei 656,3 nm einen Brechungsindex von 1,46637 auf. Eine Dämpfungsmessung bei 1550 nm ergibt einen optischen Verlust von 0,5 dB/cm (Spektrometer: Omega 20, Fa. Bruins Instruments, 1 cm-Küvette, Referenz: Luft).

#### BEISPIEL 10

##### Herstellung eines Monolithen aus einem Komposit von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in vernetztem Polyoctafluorpentyl-methacrylat

2,366 g (8,22 mmol) Octafluorpentylmethacrylat werden mit 0,333 g (0,913 mmol) Bisphenol A-bismethacrylat gemischt. Anschließend werden 0,065 g (2,7 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung) Photostarter IRGACURE® 184 zugesetzt. Nachdem sich der Photostarter vollständig im Monomergemisch gelöst hat, werden 0,2741 g SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, hergestellt nach der Vorschrift von Beispiel 9, zugesetzt und die Mischung wird in eine 2 ml Plastikspritze überführt. Nachdem die Mischung blasenfrei ist, wird die Probe einer UV-Härtung unterzogen. Dabei wird ein UV-Strahlungstransportband (Fa. Beltron) eingesetzt. Für die ersten vier Durchgänge wird eine Bestrahlungsleistung von 2 J/cm<sup>2</sup> (kleine Lampe, volle Leistung, 4 m/min) eingestellt. Dann wird die Probe bei einer Bestrahlungsleistung von 1 J/cm<sup>2</sup> (kleine Lampe, halbe Leistung, 4 m/min.) solange weiterbehandelt, bis keine Wärmeentwicklung mehr feststellbar ist (weitere 10–15 Durchläufe).

Der so erhaltene Formkörper wird dann mittels permanenter ölbasierter Diamant-Suspensionen (Metadi®, Wirtz Buchler) mit fallenden Partikeldurchmessern (9, 3 und 1 µm) planparallel poliert. Der Formkörper ist transparent und weist einen optischen Verlust von 0,4 dB/cm bei 1550 nm auf (Spektrometer: Omega 20, Fa. Bruins Instruments, Referenz: Luft).

#### Patentansprüche

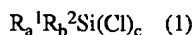
1. Verfahren zur Herstellung Hydroxylgruppen-armer organisch/anorganischer Composite, umfassend
  - (1) die nicht-hydrolytische Kondensation eines oder mehrerer Silane, von denen zumindest ein Teil über eine über eine Si-C-Bindung an Si gebundene Gruppe mit mindestens einer polymerisierbaren C-C-Doppel- oder Dreifachbindung verfügt, wobei der Rest der nicht zur Kondensation heranziehenden Gruppen an den Si-Atome

men der Silane vorzugsweise aus gesättigten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, ausgewählt ist; und

(2) die thermische und/oder photochemische Polymerisation des Kondensationsprodukts von Stufe (b).

2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend

(a) die nicht-hydrolytische Kondensation mindestens eines Chlorsilans der allgemeinen Formel (1)



in welcher

$R^1$  eine über eine Si-C-Bindung an Si gebundene Gruppe mit mindestens einer polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel oder Dreifachbindung ist,

$R^2$  eine gegebenenfalls substituierte, gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe darstellt,

$a = 1$  oder  $2$ ,

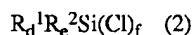
$b = 0$  oder  $1$ ,

$c = 2$  oder  $3$ ,

wobei  $(a+b+c) = 4$ ;

gegebenenfalls in Kombination mit

(i) mindestens einem Chlorsilan der allgemeinen Formel (2)



in welcher

$R^1$  und  $R^2$  wie oben definiert sind,

$d = 0$  oder  $3$ ,

$e = 0, 1, 2$  oder  $3$ ,

$f = 1, 2$  oder  $3$ ,

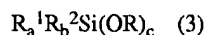
wobei  $(d+e+f) = 4$  und für  $d = 3$  und  $e = 2$  oder  $3$  die Gruppen

$R^1$  bzw.  $R^2$  gleich oder verschieden sein können; und/oder

(ii) mindestens einer aus den Tetrachloriden und Tetrabromiden von Ge, Si, Ti und Zr sowie  $AlCl_3$  und  $AlBr_3$  ausgewählten Verbindung;

mit Hilfe eines zur nicht-hydrolytischen Kondensation der obigen Halogenverbindungen befähigten Kondensationsmittels; oder

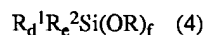
(a') die Kondensation mindestens eines Alkoxysilans der allgemeinen Formel (3)



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $a$ ,  $b$  und  $c$  wie oben definiert sind;  $R$  für Alkyl steht; gegebenenfalls in Kombination mit

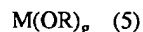
(i') mindestens einem Alkoxysilan der allgemeinen Formel (4)



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R$ ,  $d$ ,  $e$  und  $f$  wie oben definiert sind; und/oder

(ii') mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (5)



in welcher

$R$  wie oben definiert ist,

$M = Ge, Ti, Zr$  oder  $Al$ ,

$g = 3$  im Falle von  $M = Al$  und ansonsten  $g = 4$ ;

mit Hilfe einer wasserfreien Säure; und

(b) die thermische und/oder photochemische Polymerisation des Kondensationsprodukts von Stufe (a) oder (a').

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsmittel in Variante (a) aus t-Butanol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Tetrabenzoxysilan, Diisopropylether, Diethylether, Dibenzylether und Trifluoressigsäure ausgewählt wird und vorzugsweise t-Butanol ist.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Silanen der allgemeinen Formeln (1) und/oder (3) an allen vorhandenen kondensierbaren Verbindungen 5 bis 100 Mol-% beträgt.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen  $R^1$  Gruppen der Formel  $H_2C=CR^3-CO-O-(CH_2)_n-CH_2$  mit  $R^3 = H, CH_3, F$  oder  $Cl$  und  $n = 1-5$ , vorzugsweise 2, und/oder Gruppen der Formel  $H_2C=CH-(CH_2)_m$  mit  $m = 0$  oder 1 umfassen.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen  $R^2$  (vorzugsweise  $C_{1-6}$ -)Alkylgruppen und/oder (vorzugsweise  $C_{2-14}$ -)Fluoralkylgruppen mit mindestens 3, vorzugsweise mindestens 4 Fluoratom umfassen, wobei die Gruppen  $R^2$  in den allgemeinen Formeln (1) und (3) vorzugsweise Alkylgruppen und in den allgemeinen Formeln (2) und (4) vorzugsweise Fluoralkylgruppen und Alkylgruppen sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppen Methyl- und/oder Ethylgruppen,

vorzugsweise Methylgruppen, sind.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß a in der allgemeinen Formel (1) oder (3) gleich 1 ist.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (2) oder (4) d = 0, e = 0, 1 oder 2, insbesondere 1 oder 2, und f = 2 oder 3. 5
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Stufe (2) bzw. (b) eine Copolymerisation des Polykondensats mit mindestens einer organischen Verbindung, die kein von C, H, D, O, N und Halogen verschiedenes Element enthält und über eine einzelne polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel oder Dreifachbindung verfügt, umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere dann, wenn keine der Gruppen R<sup>2</sup> fluorhaltig ist, die organische Verbindung eine Verbindung mit mindestens 3 Fluoratomen im Molekül umfaßt. 10
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die fluorierte organische Verbindung eine vorzugsweise aliphatische Gruppe mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen oder eine aromatische, vorzugsweise Phenylgruppe, ist und mindestens 4 Fluoratome aufweist.
13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die fluorierte organische Verbindung aus ganz oder teilweise fluoriertem Styrol, ganz oder teilweise fluorierten Estern von einfach ungesättigten Mono- und Polycarbonsäuren, fluorierten Allylverbindungen und fluorierten Vinylverbindungen und Mischungen davon ausgewählt wird. 15
14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu oder anstelle der organischen Verbindung mit einer einzelnen polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung ein gegebenenfalls fluoriertes und/oder silanfunktionalisiertes Vernetzungsmittel mit mindestens 2 derartigen polymerisierbaren Bindungen eingesetzt wird. 20
15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (2) bzw. (b) zusätzlich ein Thermostarter und/oder ein Photostarter verwendet wird.
16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Stufe (2) bzw. (b) photochemisch erfolgt, woran sich gegebenenfalls eine thermische Nachbehandlung anschließt. 25
17. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen-armen oxidischen Nanopartikeln, umfassend die Umsetzung mindestens eines Chlorids, Bromids oder Iodids von Ge, Sn, Si, Ti, Zr, Hf, Al, Zn, Nb oder Ca mit einem zur nicht-hydrolytischen Kondensation dieser Halogenide befähigten Kondensationsmittel in einem gegenüber den Reaktanten und Produkten inerten Lösungsmittel und gegebenenfalls anschließend die Umsetzung der so gebildeten Nanopartikel mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel, das die an den Oberflächen der Nanopartikel vorhandenen Reste des Kondensationsmittels durch Rest mit Gruppen mit polymerisierbaren Bindungen und/oder Alkylgruppen ersetzen kann. 30
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zu kondensierende Verbindung aus SiCl<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub> und SiI<sub>4</sub> ausgewählt wird und insbesondere SiCl<sub>4</sub> ist. 35
19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsmittel aus t-Butanol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Tetraäthoxysilan, Diisopropylether, Diethylether, Dibenzylether und Trifluoressigsäure ausgewählt wird und vorzugsweise t-Butanol ist.
20. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Halogenatomen in der zu kondensierenden Verbindung zu Kondensationsmittel 1 : 1 bis 1 : 50 beträgt. 40
21. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel einen vorzugsweise halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoff umfaßt.
22. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Methylenchlorid und/oder Chloroform umfaßt.
23. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation bei erhöhter Temperatur bis zum Siedepunkt des eingesetzten Kondensationsmittels oder des eingesetzten Lösungsmittels durchgeführt wird. 45
24. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation in Anwesenheit eines Katalysators, vorzugsweise einer Lewis-Säure, durchgeführt wird.
25. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Kondensation die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches entfernt werden, vorzugsweise durch Abdampfen unter vermindertem Druck. 50
26. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 17 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem gegebenenfalls eingesetzten Oberflächenmodifizierungsmittel um mindestens ein Chlorsilan der allgemeinen Formel (1) oder (2), wie in irgendeinem der Ansprüche 2 und 5 bis 9 definiert, handelt. 55
27. Hydroxylgruppen-arme oxidische Nanopartikel, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 17 bis 26.
28. Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigen, Hydroxylgruppen-armen organisch/anorganischen Kompositen, umfassend die thermische und/oder photochemische Polymerisation mindestens einer fluorhaltigen Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung in Anwesenheit von oxidischen Nanopartikeln nach Anspruch 27. 60
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der fluorhaltigen Verbindung um mindestens ein wie in irgendeinem der Ansprüche 2 bis 9 definiertes fluorhaltiges Kondensationsprodukt und/oder mindestens eine fluorhaltige polymerisierbare organische Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 11 bis 14 definiert handelt. 65
30. Hydroxylgruppen-arme organisch/anorganische Komposite, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, 28 und 29.
31. Komposite nach Anspruch 30 in Form von Formkörpern oder Schichten.

## DE 197 06 515 A 1

32. Verwendung der Composite nach irgendeinem der Ansprüche 30 und 31 zur Herstellung von Formkörpern, Schichten, Monolithen, Klebstoffen und Dichtmassen.

33. Fluorierte Kondensationsprodukte, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, Stufen (1) bzw. (a) und (a').

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65